

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-346386

(P2002-346386A)

(43) 公開日 平成14年12月9日 (2002. 12. 9)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 0 1 J 23/58		B 0 1 J 23/58	A 3 G 0 9 0
B 0 1 D 39/14		B 0 1 D 39/14	B 4 D 0 1 9
39/20		39/20	D 4 D 0 4 8
53/94		B 0 1 J 35/06	Z A B A 4 G 0 6 9
B 0 1 J 35/06	Z A B	37/02	S 0 1 C
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-180328 (P2001-180328)

(22) 出願日 平成13年5月29日 (2001. 5. 29)

(71) 出願人 000000158

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(72) 発明者 田岡 紀之

岐阜県岐阜市稲垣町北方1の1 イビデン株式会社大垣北工場内

(72) 発明者 大野 一茂

岐阜県岐阜市稲垣町北方1の1 イビデン株式会社大垣北工場内

(74) 代理人 100088755

弁理士 恩田 博宣 (外1名)

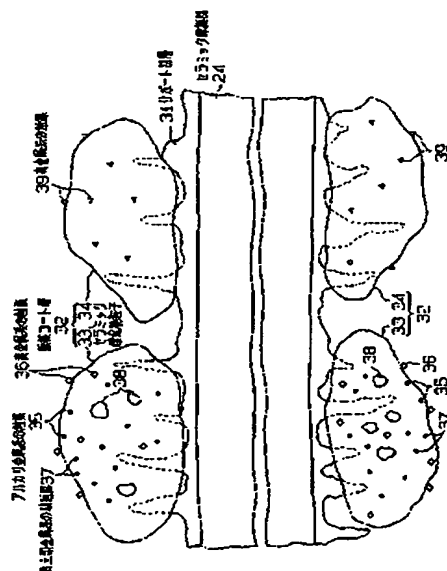
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒担持フィルタ

(57) 【要約】

【課題】セラミック繊維材の表面に触媒コート層を強力にかつ分散させて固定することができる。

【解決手段】触媒担体23を構成するセラミック繊維材24の表面には、サポート材層31が被覆されている。そのサポート材層31の針状部分に、アルカリ金属系の触媒（リチウム）35、貴金属系の触媒（白金）36、チタニア粒子38が分散されたアルミナ粒子33が固定される。又、サポート材層31の針状部分に、貴金属系の触媒（ロジウム）39が分散されたジルコニア粒子34が固定される。



(2)

特開2002-346386

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック繊維材からなる触媒担体を備え、内燃機関の排気ガス中に含まれる炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物を除去する排気ガス浄化用触媒担持フィルタにおいて、

前記触媒担体を構成するセラミック繊維材の表面に被覆され、セラミック酸化物の針状結晶からなるサポート材層と、

アルカリ金属系又はアルカリ土類金属系の触媒、貴金属の触媒を担持するセラミック酸化物の粒子からなり、前記サポート材層に担持される触媒コート層とを備えることを特徴とする排気ガス浄化用触媒担持フィルタ。

【請求項2】 前記触媒コート層を構成するセラミック酸化物は、アルミナ、ジルコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれる少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタ。

【請求項3】 前記サポート材層を構成するセラミック酸化物は、アルミナ、ジルコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれる少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタ。

【請求項4】 前記サポート材層を構成するセラミック酸化物及び前記触媒コート層を構成するセラミック酸化物は、同じ材料であることを特徴とする請求項3に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタ。

【請求項5】 触媒コート層のセラミック酸化物の粒子には、希土類金属系の助触媒が担持されていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタ。

【請求項6】 前記助触媒は、セリウム及びランタンの中から選ばれる少なくとも1つの単体又は化合物を含むことを特徴とする請求項5に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタ。

【請求項7】 前記触媒担体の材料は、炭化珪素、アルミナ、窒化珪素、コーディエライト、ムライト、サイアロン、シリカ及びリン酸ジルコニウムのいずれかであることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、排気ガス中に含まれる炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物を除去する排気ガス浄化用触媒担持フィルタに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 自動車の台数は飛躍的に増加しており、それに比例して自動車の内燃機関から出される排気ガスの量も急激な増加の一途を辿っている。特にディーゼルエンジンの出す排気ガス中に含まれる種々の物質は、汚染を引き起こす原因となるため、現在では世界環境にとって深刻な影響を与えつつある。又、最近では排気ガス

2

中に含まれるスス等のパティキュレートが、ときとしてアレルギー障害や精子数の減少を引き起こす原因となるとの研究結果も報告されている。つまり、排気ガス中のパティキュレートを除去する対策を講じることが、人類にとって急務の課題であると考えられている。

【0003】このような事情のもと、例えばディーゼルエンジンの排気ガスを浄化する排気ガス浄化用触媒担持フィルタとして、セラミック繊維材からなる触媒担体を備えた排気ガス浄化フィルタが提案されている。その浄化フィルタは、内燃機関から排出される排気ガスを通ず排気管の途中に設けたケーシング内に收容されている。そして、内燃機関から排出される排気ガスを浄化フィルタに通過させることにより、その排気ガス中に含まれるパティキュレートが除去される。

【0004】従来、この種の浄化フィルタとして、排気ガス中に含まれる炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（NOx）等の有害物質を除去することが考えられている。それは、セラミック繊維材からなる触媒担体の表面に触媒コート層を形成し、この触媒コート層にPt、Pd、Rh等の貴金属やアルカリ金属等からなる触媒を担持する。触媒担体の表面に触媒コート層を形成する方法としては、アルミナ粉末を含むスラリーに触媒担体を含浸した後、乾燥、焼成する。このような浄化フィルタとすれば、浄化フィルタに排気ガスが通過する際に、そこに含まれる一酸化炭素や炭化水素の酸化除去、及び窒素酸化物の還元除去を効率よく行うことができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、触媒担体を構成するセラミック繊維材の表面は滑らかである。そのため、触媒担体にスラリーを含浸しても、表面張力の関係で触媒コート層がセラミック繊維材の特定箇所に偏在する。この結果、触媒担体に分散した状態で均一に担持されなくなり、触媒としての効果が低下する。

【0006】又、触媒コート層をアルミナから形成した場合、次に示すアルミナ特有の不具合が生じる。すなわち、排気ガス中に含まれる二酸化硫黄（SO₂）は、酸素過剰雰囲気中で金属触媒によって酸化されて三酸化硫黄（SO₃）となる。そして、その三酸化硫黄が排気ガス中に含まれる水蒸気と反応して硫酸（H₂SO₄）となり、この硫酸がアルミナに付着すれば、触媒コート層の耐久性が低下する原因となる。そのため、アルミナからなる触媒コート層をセラミック繊維材の表面にできるだけ薄く担持させ、硫酸を解吸させ易くすることが望まれる。

【0007】本発明は、このような従来の技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的は、セラミック繊維材の表面に触媒コート層を強力にかつ分散して固定することが可能な排気ガス浄化用触媒担持フィルタを提供することにある。

(3)

特開2002-346386

3

4

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、請求項1に記載の発明では、セラミック繊維材からなる触媒担体を備え、エンジンの排気ガス中に含まれる炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物を除去する排気ガス浄化用触媒担持フィルタにおいて、前記触媒担体を構成するセラミック繊維材の表面に被覆され、セラミック酸化物の針状結晶からなるサポート材層と、アルカリ金属系又はアルカリ土類金属系の触媒、貴金属系の触媒を担持するセラミック酸化物の粒子からなり、前記サポート材層に担持される触媒コート層とを備えることを要旨とする。

【0009】請求項2に記載の発明では、請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタにおいて、前記触媒コート層を構成するセラミック酸化物は、アルミナ、ジルコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれる少なくとも1つを含むことを要旨とする。

【0010】請求項3に記載の発明では、請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタにおいて、前記サポート材層を構成するセラミック酸化物は、アルミナ、ジルコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれる少なくとも1つを含むことを要旨とする。

【0011】請求項4に記載の発明では、請求項3に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタにおいて、前記サポート材層を構成するセラミック酸化物及び前記触媒コート層を構成するセラミック酸化物は、同じ材料であることを要旨とする。

【0012】請求項5に記載の発明では、請求項1～4のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタにおいて、触媒コート層のセラミック酸化物の粒子には、希土類金属系の助触媒が担持されていることを要旨とする。

【0013】請求項6に記載の発明では、請求項5に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタにおいて、前記助触媒は、セリウム及びランタンの中から選ばれる少なくとも1つの単体又は化合物を含むことを要旨とする。

【0014】請求項7に記載の発明では、請求項1～6のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタにおいて、前記触媒担体の材料は、炭化珪素、アルミナ、窒化珪素、コーディエライト、ムライト、サイアロン、シリカ及びリン酸ジルコニウムのいずれかであることを要旨とする。

【0015】以下、本発明の「作用」について説明する。請求項1に記載の発明によれば、セラミック繊維材からなる触媒担体の表面に、セラミック酸化物の針状結晶からなるサポート材層が被覆されている。そのサポート材層に触媒を有するセラミック酸化物粒子からなる触媒コート層が担持されている。そのため、針状のサポート材層が抵抗になり、触媒コート層はサポート材層の表面から離脱しにくくなる。又、サポート材層は、セラミ

ック繊維材の表面に対し均一に被覆されているため、触媒コート層を構成するセラミック酸化物粒子を触媒担体全体に分散して担持させることができる。更に、セラミック繊維材の比表面積が大きくなるので、多くのセラミック酸化物粒子を担持させることが可能になる。

【0016】請求項2に記載の発明によれば、触媒コート層を構成するセラミック酸化物は、アルミナ、ジルコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれる少なくとも1つを含んでいる。そのため、これらのセラミック酸化物は、高い比表面積を有していることから、触媒を担持するものとして適している。特に、チタニアを選択した場合には、触媒の活性を妨げる硫黄成分が触媒担体から離脱するのを促進することが可能になる。例えば、排気ガス浄化用触媒担持フィルタをディーゼルエンジンの排気ガスを浄化するものに使用する場合には、燃料中に硫黄成分が多く含まれているため、これらの酸化物を触媒担体に使用することは有効であると言える。

【0017】請求項3に記載の発明によれば、前記サポート材層を構成するセラミック酸化物は、アルミナ、ジルコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれる少なくとも1つを含んでいる。そのため、これらのセラミック酸化物は、高い比表面積を有し、触媒コート層を担持するものとして適している。特に、チタニアを選択した場合には、触媒の活性を妨げる硫黄成分が触媒担体から離脱するのを促進することが可能になる。例えば、排気ガス浄化用触媒担持フィルタをディーゼルエンジンの排気ガスを浄化するものに使用する場合には、燃料中に硫黄成分が多く含まれているため、これらの酸化物を触媒担体に使用することは有効であると言える。

【0018】請求項4に記載の発明によれば、サポート材層を構成するセラミック酸化物及び前記触媒コート層を構成するセラミック酸化物は、同じ材料である。そのため、異種の材料を組み合わせて用いた場合に比べて両者の親和性が高くなり、サポート材層に触媒コート層を強力に付着させることが可能になる。よって、例えば排気ガス浄化用触媒担持フィルタを洗浄した場合に、触媒コート層はサポート材層から離脱しにくくなる。

【0019】請求項5に記載の発明によれば、触媒コート層のセラミック酸化物の粒子には、希土類金属系の助触媒が担持されている。そのため、前記触媒のみを単独で用いた場合に比べ、排気ガス中の酸素濃度調節作用により排気ガス中への酸素の供給を活性にすることができる。例えば、排気ガス浄化用触媒担持フィルタをディーゼルエンジンの排気ガスを浄化するものに使用する場合には、ディーゼルバティキュレーターの燃焼除去効率が向上する。

【0020】請求項6に記載の発明によれば、助触媒は、セリウム及びランタンの中から選ばれる少なくとも1つの単体又は化合物を含んでいる。そのため、触媒の耐久性を向上することができる。

(4)

特開2002-346386

5

【0021】請求項7に記載の発明によれば、触媒担体の材料は、炭化珪素、アルミナ、窒化珪素、コーディエライト、ムライト、サイアロン、シリカ及びリン酸ジルコニウム of のいずれかであるため、耐熱性及び熱伝導性に優れた排気ガス浄化用触媒担持フィルタとすることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の排気ガス浄化用触媒担持フィルタをディーゼルエンジン用排気ガス浄化装置に具体化した一実施形態を、図面に基づき詳細に説明する。

【0023】図1に示すように、内燃機関としてのディーゼルエンジン11に設けられた排気マニホールド12の下流側には、第1排気管13及び第2排気管14が配設されている。第1排気管13と第2排気管14との間には、排気ガス浄化装置15が設けられている。この排気ガス浄化装置15は、筒状のケーシング16を備えている。ケーシング16の上流側端は第1排気管13の下流側端に連結され、ケーシング16の下流側端は、第2排気管14の上流側端に連結されている。排気管13、14の途中にケーシング16が配設されていると把握することもできる。この結果、第1排気管13、ケーシング16及び第2排気管14の内部領域が互いに連通し、その中を排気ガスが流れるようになっている。

【0024】ケーシング16の内周面には、外部に熱が放熱されるのを防止する断熱材17が配設されている。断熱材17には排気ガス浄化用触媒担持フィルタである排気ガス浄化フィルタ18が取付金具19を介して支持されている。浄化フィルタ18は、ディーゼルパティキュレート除去するものであるため、一般にディーゼルパティキュレートフィルタ(DPF)と呼ばれる。

【0025】浄化フィルタ18は、円筒状に形成され、その径は断熱材17の径よりも小さくなっている。そのことから、浄化フィルタ18の外周面と断熱材16の内周面との間には、排気ガス導入通路20が形成されている。浄化フィルタ18の両端部には遮蔽板21、22が設けられている。上流側遮蔽板21によって、浄化フィルタ18の上流側開口部18aが塞がれているとともに、排気ガス導入通路20の上流側入口20aが開放されている。一方、下流側遮蔽板22によって、浄化フィルタ18の下流側開口部18bが開放されているとともに、排気ガス導入通路20の下流側出口20bが塞がれている。

【0026】従って、排気ガス導入通路20の上流側入口20a側から流れ込んだ排気ガスは、浄化フィルタ18を通過してその内側へ流れる。排気ガスが浄化フィルタ18を通り抜ける際に排気ガス中に含まれるディーゼルパティキュレートがトラップされる。そして、浄化した排気ガスのみが浄化フィルタ18の下流側出口18bから排出される。

6

【0027】浄化フィルタ18は、セラミック微細材24をアトランダムにフェルト状に積層して製作された触媒担体23を備えている。触媒担体23の厚さは3～5mmの範囲に設定されている。この範囲以外にも、触媒担体23の厚さを2～15mmの範囲内で任意の値に変更することも可能である。

【0028】触媒担体23の材料、すなわちセラミック微細材24の材料としては、炭化珪素微細材、又はSi-C-Ti-O系微細材(Si-C-O、Si-Ti-C-O)がある。セラミック微細材24の径は5～15μm、長さは30～150mmの範囲に設定されている。なお、触媒担体23の材料としては炭化珪素以外に、例えばアルミナ、窒化珪素、コーディエライト、ムライト、サイアロン、シリカ及びリン酸ジルコニウムを選択することができる。

【0029】図2に示すように、触媒担体23を構成するセラミック微細材24の表面には、針状結晶からなるサポート材層31が被覆されている。このサポート材層31は、セラミック酸化物としてのアルミナ(Al₂O₃)からなる層である。サポート材層31の形状が針状、別の言い方をすれば小繊維状が林立した植毛構造を呈している。それ故に隣接するアルミナ小繊維の互いの接触点が減少するため、若しく耐熱性が向上する。

【0030】サポート材層31をアルミナの薄膜とした理由は、一般にアルミナは高い比表面積を有し、触媒担持膜として適しているからである。特に、耐熱性の高い浄化フィルタ18の開発が望まれている現在、それに伴って、サポート材層31についても、より高い耐熱性が要求されている。

【0031】しかも、各セラミック微細材24の表面にサポート材層31が薄く個別に被覆されており、しかもサポート材層31は各セラミック微細材24と硬く密着した状態となっている。従って、浄化フィルタ18を洗浄するに当たり、サポート材層31が触媒担体23から剥落するようなことがなく、耐洗淨性に優れたものになる。加えて、排気ガスが触媒に接触する面積が大きくなる。よって、排気ガス中のCOやHCの酸化を促進することができる。

【0032】なお、触媒担体23をアルミナにする以外にも、ジルコニア(二酸化ジルコニウム:ZrO₂)、チタニア(酸化チタン:TiO₂)、シリカ(酸化珪素:SiO₂)の中から選ばれる少なくとも1つのセラミック酸化物に変更してもよい。

【0033】具体的にいうと、1種類のセラミック酸化物としては、ZrO₂、TiO₂又はSiO₂がある。2種類のセラミック酸化物としては、Al₂O₃/ZrO₂、Al₂O₃/TiO₂、Al₂O₃/SiO₂、ZrO₂/TiO₂又はZrO₂/SiO₂の組み合わせがある。3種類のセラミック酸化物としては、Al₂O₃/ZrO₂/TiO₂、Al₂O₃/ZrO₂/SiO₂、Al₂O₃/

(5)

特開2002-346386

7

TiO_2/SiO_2 又は $ZrO_2/TiO_2/SiO_2$ の組み合わせがある。4種類のセラミック酸化物としては $Al_2O_3/ZrO_2/TiO_2/SiO_2$ の組み合わせがある。

【0034】サポート材層31は、触媒担体23を一様に被覆するものではなく、触媒担体23を實質的に構成しているセラミック繊維材24の表面を被覆するものである。このことをもっと正確に言うと、各セラミック繊維材24の表面がサポート材層31で個別に被覆されている。従って、セラミック繊維材24間の隙間が目封じ

【0035】かかるサポート材層31の構造、すなわち、各セラミック繊維材24の表面を被覆することによって形成されたアルミナ薄膜の結晶構造には、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 $\delta-Al_2O_3$ 、 $\theta-Al_2O_3$ のうち少なくとも1つが含まれている。サポート材層31を構成する小繊維突起状アルミナ結晶の直径は、2~50nmであり、長さが20~300nmで全長/直径の比が5~50の形状を有するものである。そして、このような構造からなるサポート材層31の厚みは0.5 μm 以下で、アルミナ基準のアルミナの比表面積は、50~300m²/gであることが好ましい。

【0036】ここで言うサポート材層31の厚みとは、セラミック繊維材24の表面から小繊維突起状のアルミナ結晶の最遠部までの距離の平均である。なお、アルミナ結晶の直径は5~20nmがより望ましく、全長/直径の比は10~30がより望ましい。

【0037】小繊維突起状サポート材層31の特性を上記のように限定する理由は、小繊維突起状サポート材層31の長さは20nmよりも小さいと必要な比表面積を確保することがむずかしくなるとともに、後記する触媒コート層32を強力な密着力で担持できなくなるためである。一方、小繊維突起状サポート材層31の長さが300nmよりも大きいと構造的にもろくなるからである。直径については、これが2nmより小さくかつ50nmより大きくなると、触媒コート層32を担持できなくなるとともに、望ましい大きさの比表面積の確保が難しくなるからである。又、全長/直径の比については、この比が5より小さいと必要な比表面積を確保することが難しく、一方、50より大きくなると構造的にもろくなる。従って、浄化フィルタ18を洗浄することで、小繊維突起状突起が折れる場合が生じるからである。

【0038】サポート材層31には、触媒コート層32が担持されている。この触媒コート層32は、セラミック酸化物の粒子であるアルミナ粒子33と、ジルコニア粒子34とからなる。これらのセラミック酸化物粒子以外にも、チタニア、シリカ、又はそれらの中から選ばれる少なくとも1つを含むものを用いてもよい。

【0039】具体的にいうと、1種類のセラミック酸

8

物としては、前記 Al_2O_3 、 ZrO_2 の他に TiO_2 又は SiO_2 がある。2種類のセラミック酸化物としては、 Al_2O_3/ZrO_2 、 Al_2O_3/TiO_2 、 Al_2O_3/SiO_2 、 ZrO_2/TiO_2 又は ZrO_2/SiO_2 の組み合わせがある。3種類のセラミック酸化物としては、 $Al_2O_3/ZrO_2/TiO_2$ 、 $Al_2O_3/ZrO_2/SiO_2$ 、 $Al_2O_3/TiO_2/SiO_2$ 又は $ZrO_2/TiO_2/SiO_2$ の組み合わせがある。4種類のセラミック酸化物としては $Al_2O_3/ZrO_2/TiO_2/SiO_2$ がある。

【0040】なお、触媒コート層32にチタニア粒子からを選択すれば、触媒の活性を妨げる硫黄成分が触媒担体23から離脱するのを促進する利点がある。これは、ディーゼルエンジン11の燃料中には多くの硫黄成分が多く含まれているため、ディーゼルエンジン11用の浄化フィルタ18として採用する場合には、有効的であるといえる。

【0041】前記触媒コート層32を構成するアルミナ粒子33の表面には、アルカリ金属系の触媒35、貴金属系の触媒36、及び希土類金属系の助触媒37が均一に分散されている。このアルカリ金属系の触媒35としては、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)の中から選ばれる少なくとも1つの単体又は化合物があげられる。例えば前記化合物としては、前記元素の組み合わせによる二元系合金や三元系合金が用いられる。二元系合金としては、 Li/Na 、 Na/K 、 Li/Na がある。三元系合金としては、 $Li/Na/K$ がある。

【0042】なお、前記アルカリ金属系の触媒35に代えて、アルカリ土類金属系の触媒をアルミナ粒子33の表面に担持することも可能である。アルカリ土類金属系の触媒としては、バリウム(Ba)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)の中から選ばれる少なくとも1つの単体又は化合物があげられる。

【0043】貴金属系の触媒36としては、ロジウム(Rh)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)の中から選ばれる少なくとも1つの単体又は化合物をアルミナ粒子33に担持してもよい。例えば化合物としての二元系合金としては Rh/Pt 、 Rh/Pd 、 Rh/Au 、 Rh/Ag 、 Rh/Cu 、 Pt/Pd 、 Pt/Au 、 Pt/Ag 、 Pt/Cu 、 Pd/Au 、 Pd/Ag 、 Pd/Cu 、 Au/Ag 、 Au/Cu 、 Ag/Cu がある。又、三元系合金としては、 $Rh/Pt/Pd$ 、 $Rh/Pt/Au$ 、 $Rh/Pt/Ag$ 、 $Rh/Pt/Cu$ 、 $Rh/Pd/Au$ 、 $Rh/Pd/Ag$ 、 $Rh/Pd/Cu$ 、 $Rh/Au/Ag$ 、 $Rh/Au/Cu$ 、 $Rh/Ag/Cu$ 、 $Pt/Pd/Au$ 、 $Pt/Pd/Ag$ 、 $Pt/Pd/Cu$ 、 $Pd/Au/Ag$ 、 $Pd/Au/Cu$ 、 $Pd/Ag/Cu$ 、 $Au/Ag/Cu$ がある希土類金属系の助触媒37として

(6)

特開2002-346386

9

10

は、セリウム(Ce)及びランタン(La)のような希土類金属の中から選ばれた少なくとも1つの単体、又はセリア(CeO₂)やランタナ(La₂O₃)のような希土類酸化物があげられる。本実施形態において、アルカリ金属系の触媒35としてはリチウムが選択され、貴金属系の触媒36としては白金が選択され、助触媒37としてはセリアが選択されている。

【0044】アルミナ粒子33中にセリア等を分散させると(好ましくはPt等の貴金属系の触媒36と共に分散することの方が望ましい)、セリアのもつ酸素濃度調節作用により、排気ガス中への酸素の供給を活発にして、フィルタに付着した“すす(ディーゼルパーティキュレート)”の燃焼除去効率が向上し、ひいては触媒担持フィルタ10の再生率が著しく向上することになる。又、触媒担体33の耐久性を向上させることができる。

【0045】すなわち、セリア等の希土類酸化物は、アルミナの耐熱性を向上させるだけでなく、触媒担体33の表面での酸素濃度を調節する役割も果たす。一般に、排気ガス組成は燃料のリッチ域とリーン域との間で絶えず変動しているため、触媒担持フィルタ10の表面の作用雰囲気も激しく変動することになる。ところで、排気ガスがリッチ域になると雰囲気中に酸素を供給するが、逆にリーン域になると雰囲気中の余剰酸素を吸蔵する。このようにして、雰囲気中の酸素濃度を調節することにより、前記セリアは、炭化水素や一酸化炭素あるいはNOxを効率よく除去できる空燃比の幅を広げる作用を担う。

【0046】アルミナ粒子33には、上述した触媒35、36及び助触媒37以外にも、チタニア粒子38が担持されている。アルミナ粒子33にチタニア粒子38を担持させる理由は、二酸化硫黄がアルミナ粒子33に付着すると、酸素過剰雰囲気中で金属触媒によって酸化し、三酸化硫黄(SO₃)となる。そして、この三酸化硫黄が排気ガス中に含まれる水蒸気と反応して硫酸(H₂SO₄)となり、この硫酸がアルミナに付着すればアルカリ金属塩(Na₂SO₄)を形成してしまうからである。従って、アルミナ粒子33にチタニア粒子38を担持させることにより、排気ガス中に含まれる二酸化硫黄(SO₂)がアルミナ粒子33に付着しにくくなる。それとともに、二酸化硫黄がアルミナ粒子33に付着しても、そこから二酸化硫黄を脱離させ易くすることができる。

【0047】前記触媒コート層32を構成するジルコニア粒子34には、貴金属系の触媒39が担持されている。貴金属系の触媒36としては、ロジウム(Rh)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)の中から選ばれた少なくとも1つがあげられる。本実施形態では、ジルコニア粒子34に担持される貴金属系の触媒39はロジウムとなっている。ロジウムをジルコニア粒子34に担持させた理由は、前記アルミナ粒子33に担持させたときよ

りも排気ガス中に含まれる水蒸気を水素に変える能力が高くなるからである。

【0048】上述した溶化フィルタ18を製造する場合は、ゾル-ゲル法によって、触媒担体33のセラミック繊維材24の表面にサポート材層31を形成する。つまり、硝酸アルミニウムと硝酸セリウムとの混合水溶液を、触媒担体33に含浸させる。これにより、各セラミック繊維材24の表面にサポート材層31が被覆される。そして仮焼成の後に、熱水処理工程を経ることにより、サポート材層31のミクロ断面構造を、小繊維が林立したような針状構造(植毛構造)を呈するアルミナ薄膜に変化させる。

【0049】続いて、アルミナ粉末及びチタニア粉末を、ジエチレンジアミン白金水溶液に混合した後、その混合物を乾燥し、更に焼成する。これにより、アルミナ粒子にチタニア及び白金が担持されたアルミナ系原料が生成される。又、ジルコニア粉末を硝酸ロジウム水溶液に混合した後、その混合物を乾燥し、更に焼成する。これにより、ジルコニア粒子にロジウムが担持されたジルコニア系原料が生成される。その後、前記アルミナ系原料とジルコニア系原料とを混合し、水を適量加えて所定濃度のスラリーとする。更に、そのスラリーをミリングして最終的に調製する。調製したスラリーに、サポート材層31が被覆された触媒担体23を含浸させ、その後触媒担体23を乾燥・焼成する。これらの工程を経て、サポート材層31の表面に触媒コート層32が固定化(担持)される。

【0050】本実施形態の特徴を以下に示す。

(1) 触媒担体23を構成するセラミック繊維材24の表面には、サポート材層31が被覆されている。そのサポート材層31の針状部分に、アルカリ金属系の触媒(リチウム)35、貴金属系の触媒(白金)36、チタニア粒子38が分散されたアルミナ粒子33が固定される。又、サポート材層31の針状部分に、貴金属系の触媒(ロジウム)39が分散されたジルコニア粒子34が固定される。従って、サポート材層31はその表面が針状部分によって凹凸を有していることから、そのサポート材層31が抵抗となり、アルミナ粒子33及びジルコニア粒子34が脱離しにくくなる。言い換えれば、サポート材層31に対するアルミナ粒子33及びジルコニア粒子34の密着力が高くなる。よって、サポート材層31の針状部分によるアンカー効果によって触媒コート層32の密着性及び耐久力を向上させることができる。この結果、触媒コート層32が脱落して大気中に排出されなくなるので、環境に優しくなる。

【0051】(2) セラミック繊維材24の表面全体にはサポート材層31が均一に担持されているため、触媒コート層32を構成するアルミナ粒子33及びジルコニア粒子34を、それぞれのセラミック繊維材24に均一に付着させることができる。この結果、アルカリ金属系

(7)

特開2002-346386

11

の触媒35、貴金属系の触媒36、39、助触媒37、チタニア粒子38を、それぞれ均一に分散させることができる。

【0052】(3) 触媒コート層32を構成するアルミナ粒子33及びジルコニア粒子34は、高い比表面積を有していることから、触媒を担持するものとして適している。

【0053】(4) サポート材層31及び触媒コート層32は、共にアルミナである。そのため、異種の材料を組み合わせる場合に比べて両者の親和性が高くなり、サポート材層31に対し触媒コート層32をいっそう強力に密着させることができる。従って、触媒担持フィルタ10の洗浄によって、触媒コート層32が剥離するのを防止することができる。

【0054】(5) 触媒コート層32を構成するアルミナ粒子33には、希土類金属系の助触媒37が担持されているため、触媒35、39を単独で用いた場合に比べ、排気ガス中の酸素濃度調節作用により排気ガス中の酸素の供給を活発にすることができる。従って、浄化フィルタ18に捕集されたディーゼルバティキュレートを高効率で燃焼除去することが可能になる。

【0055】(6) セラミック繊維材24の表面にはサポート材層31が薄く担持されている。従って、排気ガス中に含まれる酸化硫黄(SO_2)が酸化され、それが水蒸気と反応して硫酸(H_2SO_4)となっても、その硫酸が脱離し易くなる。従って、浄化フィルタ18の耐久性が向上する。

【0056】なお、本発明の実施形態は以下のように変更してもよい。

・ 前記実施形態では、浄化フィルタ18をディーゼル*30

12

* エンジン11から排出される排気ガスを浄化することに用いた。これ以外にも、ガソリン又はアルコール系燃料で駆動するエンジンから排出される排気ガスを浄化する浄化フィルタ18に使用してもよい。

【0057】次に、特許請求の範囲に記載された技術的思想のほかに、前述した実施形態によって把握される技術的思想を以下に示す。

(1) 内燃機関の排気流路上に設けられたケーシング内に、請求項1〜7のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒担持フィルタを収容し、そのフィルタによって内燃機関から排出される排気ガス中に含まれるバティキュレートを捕集することを特徴とする排気ガス浄化装置。

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、セラミック繊維材の表面に触媒コート層を強力にかつ分散して固定することができる。

【図面の簡単な説明】

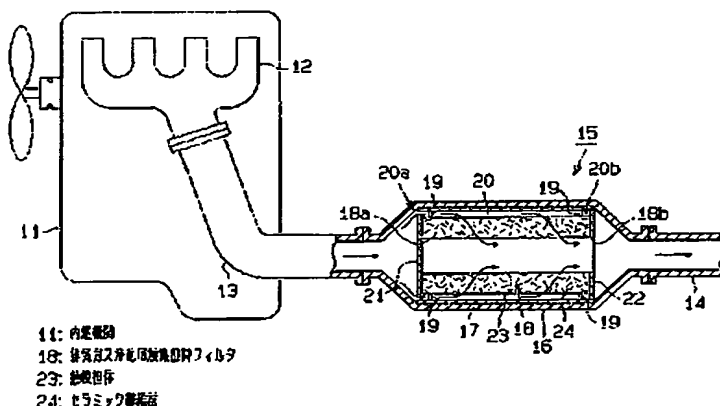
【図1】触媒担持フィルタを排気ガス浄化装置に装着した概念図。

【図2】触媒担体を構成するセラミック繊維材等を拡大して示す説明図。

【符号の説明】

11…ディーゼルエンジン(内燃機関)、18…排気ガス浄化用触媒担持フィルタ、23…触媒担体、24…セラミック繊維材、31…サポート材層、32…触媒コート層、33…アルミナ粒子(セラミック酸化物の粒子)、34…ジルコニア粒子(セラミック酸化物の粒子)、35…アルカリ金属系の触媒、36…貴金属系の触媒、37…希土類金属系の助触媒、39…貴金属系の触媒。

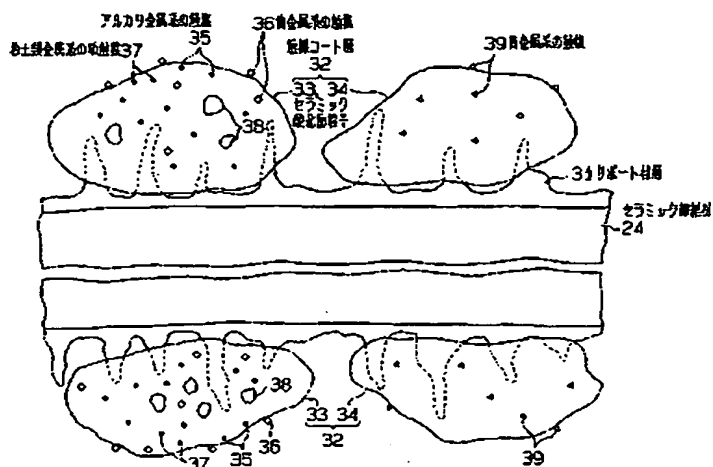
【図1】



(8)

特開2002-346386

【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 01 J 37/02	3 0 1	F 01 N 3/02	3 0 1 E
F 01 N 3/02	3 0 1		3 2 1 A
	3 2 1	B 01 D 53/36	1 0 4 A

(9)

特開2002-346386

Fターム(参考) 3G09D AA02 BA01
 4D019 AA01 BA05 BB03 BC07 CA03
 CB04
 4D048 AA06 AA13 AA14 AA18 AB05
 BA01X BA02X BA03X BA06X
 BA07X BA08X BA10X BA14X
 BA15X BA18X BA19X BA30X
 BA31X BA32X BA33X BA34X
 BA35X BA41X BA42X BA44X
 BA45X BA46X BB05 BB08
 BB16 BC01 CA01 CC04 CC41
 4G069 AA03 BA01A BA01B BA02A
 BA04A BA04B BA05A BA05B
 BA13A BA20A BB02A BB04A
 BB11A BB14A BB15A BC01A
 BC01B BC02A BC03A BC04A
 BC08A BC08B BC09A BC10A
 BC13A BC31A BC32A BC33A
 BC38A BC38B BC42A BC43A
 BC51A BC69A BC71A BC71B
 BC72A BC72B BC75A BC75B
 CA02 CA03 CA09 CA18 EA09
 EA10 EC22X EC28